

多孔有机聚合物用于化学固定二氧化碳的研究进展

廖旭^{a,b} 王泽宇^b 唐武飞^{*,a} 林金清^{*,b}^(a) 湖南科技学院化学与生物工程学院 湖南永州 425199)^(b) 华侨大学材料科学与工程学院 福建厦门 361021)

摘要 多孔有机聚合物(POPs)是一类由有机结构单元通过共价键连接而成的新型多孔材料,具有合成方法多样、孔性可调、孔道结构稳定、密度较低、比表面积大等优点,已在气体吸附、分离与贮存、光电器件、传感以及非均相催化等方面展现出了重要的应用价值。碳捕集、利用与封存(CCUS)技术作为大幅度减少化石能源二氧化碳(CO₂)排放的重要途径,其中将CO₂催化转化为有价值的燃料或者工业增值产品是解决可再生能源利用以及实现绿色化学发展的潜在有效方法。综述了共价有机框架(COFs)、共价三嗪框架(CTFs)、超交联聚合物(HCPs)、共轭微孔聚合物(CMPs)和自具微孔聚合物(PIMs)等多孔材料的合成、性质以及近几年在化学固定CO₂方面取得的进展,并对POPs在CO₂催化方面的应用前景进行了展望。

关键词 多孔有机聚合物; 非均相催化; 化学固定; 二氧化碳转化; 工业增值产品

Progress in Porous Organic Polymer for Chemical Fixation of Carbon Dioxide

Liao, Xu^{a,b} Wang, Zeyu^b Tang, Wufei^{*,a} Lin, Jinqing^{*,b}^(a) College of Chemistry and Bioengineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou, Hunan 425199)^(b) College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen, Fujian 361021)

Abstract Porous organic polymers (POPs) are a new class of porous materials that connect organic structural units by covalent bonds, having the features of various synthetic methods, adjustable pore properties, stable pore structures, low relative density and large specific surface areas. POPs have been applied in fields of gas adsorptions, separations and storage, optoelectronic devices, sensing and heterogeneous catalysis, showing the important application value. Carbon capture, utilization and storage (CCUS) technology is the unique way to significantly reduce carbon dioxide (CO₂) emissions from fossil fuels, and catalytic conversion of CO₂ into valuable fuels or industrial value-added products is an effective and potential strategy to solve the utilization of renewable energy and realize the development of green chemistry. In this review, the synthesis and properties of covalent-organic frameworks (COFs), covalent triazine frameworks (CTFs), hypercrosslinked polymers (HCPs), conjugated microporous polymers (CMPs) and polymer of intrinsic microporosity (PIMs) and their progress of chemical fixation of CO₂ in recent years, is reviewed, and the application prospects of POPs in CO₂ catalysis are prospected.

Keywords porous organic polymers; heterogeneous catalysis; chemical fixation; carbon dioxide conversion; industrial value-added products

自工业革命以来,化石燃料的燃烧、森林砍伐以及其他人类活动,向大气释放了大量的CO₂,其含量以每年0.002%的平均速度增长,极大地破坏了地球的碳循环。当前,我们的社会严重依赖化石燃料,化石燃料占世界能源的80%,约占所有有机化学产品的95%^[1]。虽然有人争辩说以化学合成方法实施CO₂固定不可能降

低其在大气中的浓度,但CO₂是一种丰富、廉价且可再生的C1原料,能够合成各种燃料和增值的精细化学品或中间体,因此其提供的附加值能够补偿其捕获和转化的潜在成本^[1-4]。近年来,大量均相和非均相催化剂都被用于催化CO₂的转化,相比于均相催化剂,非均相催化剂由于易于分离和循环利用,被认为更具工业化潜力^[5],

* Corresponding authors. E-mail: buctfiresafetytwf@163.com; linlab@hqu.edu.cn

Received December 20, 2022; revised March 28, 2023; published online April 21, 2023.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21246008, 21803021), the Natural Science Foundation of Fujian Province (No. 2020J01065) and the Hunan Provincial Natural Science Foundation (No. 2023JJ40298).

国家自然科学基金(Nos. 21246008, 21803021)、福建省自然科学基金(No. 2020J01065)和湖南省自然科学基金(No. 2023JJ40298)资助项目。

如沸石^[6-7]、多孔碳^[8-9]、金属有机骨架(MOFs)^[10-14]和多孔有机聚合物(POPs)^[15-20]等。沸石、MOFs 和 POPs 由于具有高的固有微孔率以及多的金属活性中心和官能团,即使在 CO₂ 分压接近 0.1~0.15 bar 的条件下,仍然具有优异的 CO₂ 的吸附和选择性能,但是 MOFs 的 CO₂ 吸附速率随着孔径的减小会逐渐降低,并且在稳定性和成本方面也面临严峻挑战。此外,沸石和多孔炭材料由于难以改性以引入某些官能团,因此大多数吸附 CO₂ 的方式为物理吸附,吸附含量较低。POPs 是由有机轻元素 H, B, C, N 和 O 等通过化学键构建形成的多孔材料,具有较大的比表面积、丰富的孔结构、较低的骨架密度、易于功能化和形成金属活性中心等优良的理化性质,从而有利于气体的吸附和提供更多的活性位点,并且大多数 POPs 在各种溶剂中均具有良好的稳定性,使得其能够更加容易在催化反应后回收再利用,这些优异的特性使得 POPs 被广泛用作 CO₂ 化学固定和氧还原反应(ORR)的催化剂^[21-22]。目前,已经报道了各种各样的 POPs 网络(Scheme 1)^[23],依据多孔聚合物的结构以及合成策略的不同可以分为晶体共价有机框架(COFs)^[24-25]、超交联聚合物(HCPs)^[26]、共价三嗪骨架(CTFs)^[27]、共轭微孔聚合物(CMPs)^[28]、多孔芳族骨架(PAFs)^[29]和自聚微孔聚合物(PIMs)^[30]。

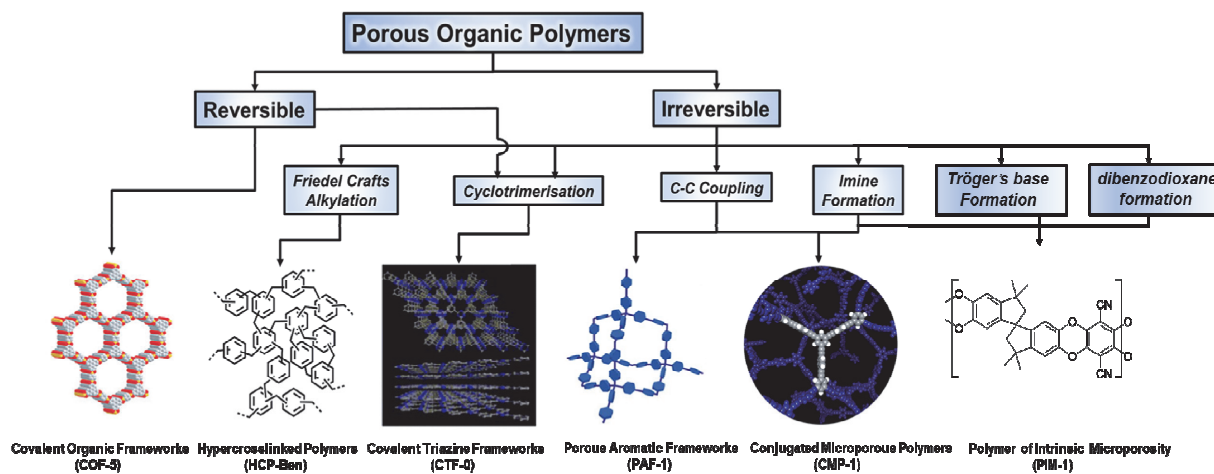
为了更好的阐述 POPs 结构和性能之间的构效关系,本文分类总结了几种典型的 POPs 的合成方法及其在化学固定 CO₂ 方面的催化性能,并分析了这一领域目前面临的挑战,最后对化学固定 CO₂ 的发展前景进行了展望。此外,不同类型的 POPs 在成本、合成难度以及催化活性方面各有优势,该综述不仅为化学固定 CO₂ 反应效率低的问题提供了一种可能的分子结构解决方案,而且给研究者在不同化学固定 CO₂ 策略中选择合适的 POPs

催化剂提供了借鉴。

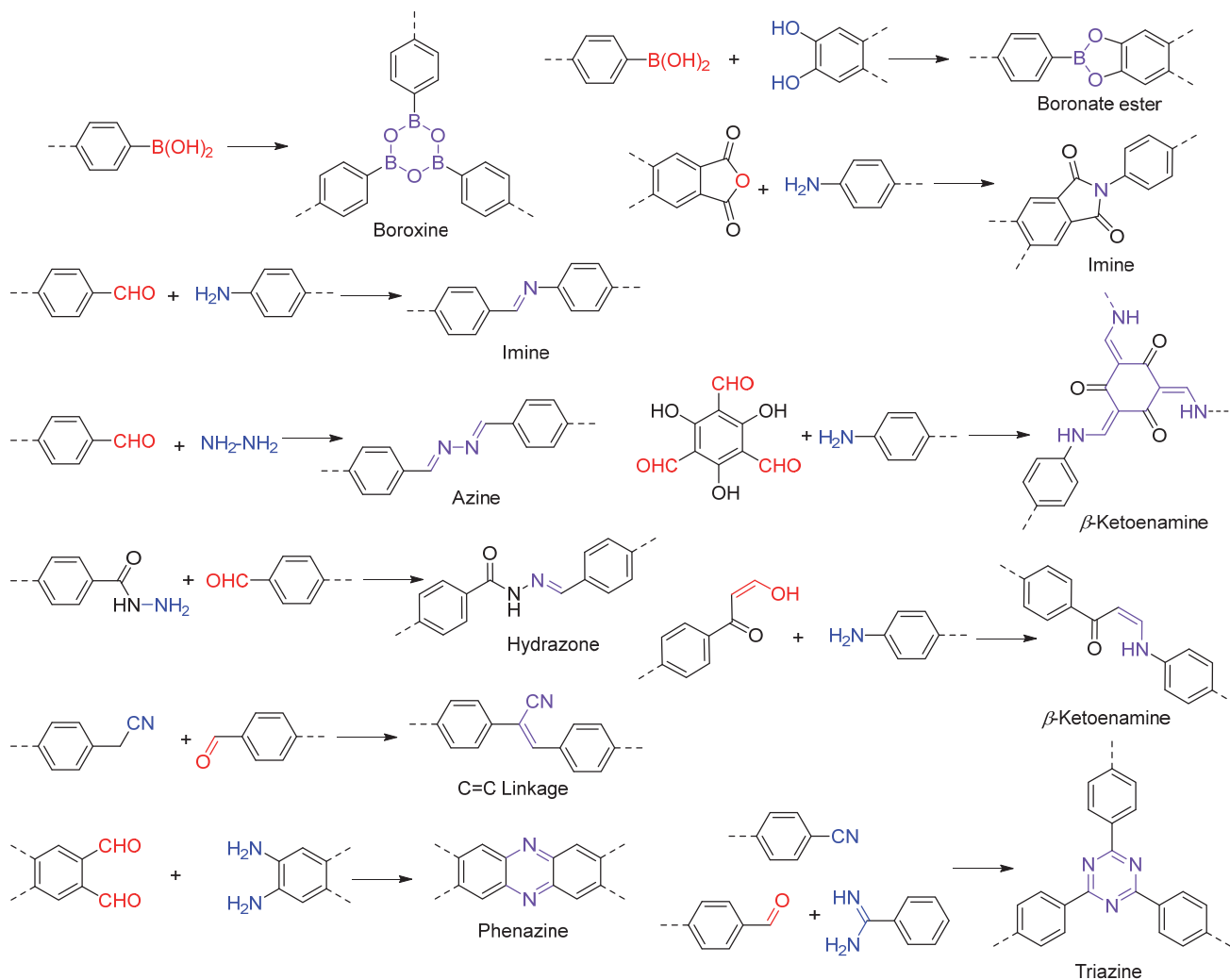
1 共价有机框架(COFs)的合成及在化学固定 CO₂ 中的催化应用

COFs 是一类由轻质元素(C, O, N 和 B 等)通过共价键连接的有机多孔晶态材料,是继 MOFs 之后又一重要的晶体材料,其具有其它传统多孔材料如分子筛、MOFs 等无法比拟的优点,比如低密度、高比表面积、易于修饰改性和功能化等^[31-32]。自 2005 年 Yaghi 课题组^[2]进行了开创性工作以来,已经报道了几十种 COFs,包括环硼氧烷连接、硼酸酯连接、亚胺连接、腓连接、连氮连接、 β -酮烯胺连接、三嗪连接、酰亚胺连接、吩嗪连接和 sp²-碳连接的 COFs (Scheme 2)^[33],其在气体贮存^[34]、吸附^[35-37]、储能^[38-49]、光电器件^[40]、传感器^[41-42]、催化^[16,43-45]和生物医药^[46]等多种应用中显示出了巨大的潜力。COFs 材料是通过重复方式以有机小分子的强共价键结合而成的,从而形成了非常适合气体吸附和存储的多孔晶体,而且由于其较高的表面积和合成的多功能性,从而在 CO₂ 转化方面具有出色的催化活性。在本节中,我们综述了近几年 COFs 被用作非均相催化剂用于化学固定 CO₂ 的研究。

尽管普遍认为 CO₂ 是可持续的 C1 来源,但由于 CO₂ 的低反应性,其合成应用受到限制,其中由 CO₂ 合成环状碳酸酯和噁唑烷酮不仅可以实现 100%的原子经济性,且产物在制药和精细化学工业中被大量应用,因此得到了广泛的关注。2016 年, Bhanage 课题组^[47]报道了一种高度结晶的邻苯二酚卟啉 COFs 高效催化 CO₂ 环加成反应的策略。由于卟啉含大量氮原子,有助于金属离子的络合,从而该 COFs 材料可以在无溶剂的条件下高效催化环加成反应合成增值化学品环状碳酸酯和噁



图式 1 多孔有机聚合物骨架的类型及其化学偶联方式
Scheme 1 Types of porous organic polymer frameworks and their coupling chemistries



图式2 用于构建 COFs 的经典反应.

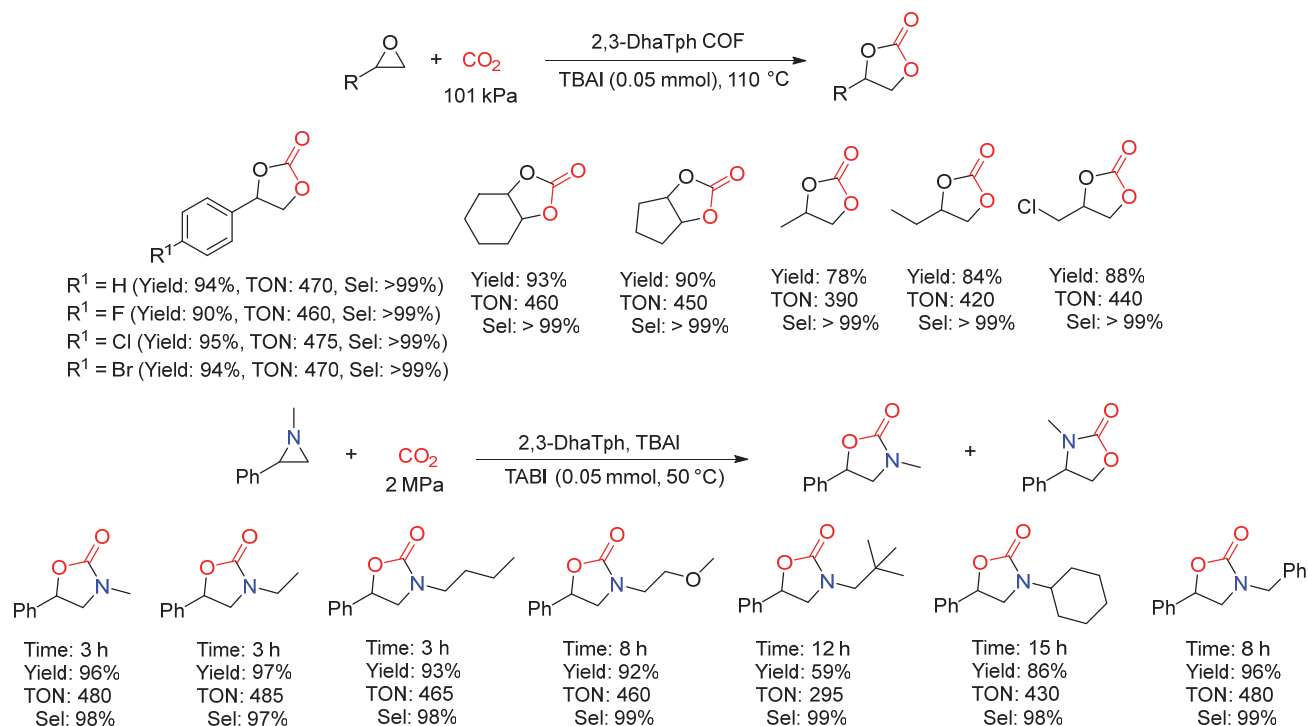
Scheme 2 Classic reactions used for the construction of COFs

唑烷酮(Scheme 3). 研究表明, 催化剂 2,3-DhaTph COF 的高表面积和胺基官能团的氢键供体对于 CO_2 和环氧化合物的活化具有协同作用, 使得该催化剂体系不仅可用于合成环状碳酸酯(78%~95% yield, >99% selectivity), 对于高区域选择性合成噁唑烷酮同样具有较高的 TON (Turnover Number)值(295~485)和催化产率.

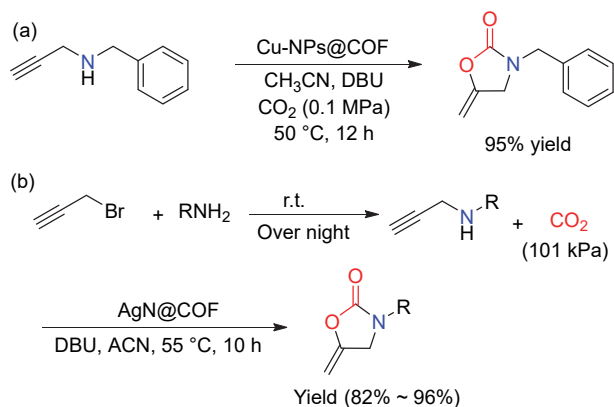
2022 年, 唐韶坤课题组^[48]通过将氨基功能化咪唑离子液体($\text{NH}_2\text{-IL}$)以化学修饰的方式接枝到介孔 COFs 材料($[\text{HO}]_x\text{-TAPT-COFs}$)的通道壁上, 制备了一系列 $[\text{AeImBr}]_x\text{-TAPT-COFs}$ 催化剂($x=0, 17, 33, 50, 67, 83, 100$). 由于 $\text{NH}_2\text{-IL}$ 上具有极性基团(NH_2)和丰富的咪唑阳离子, 所制备的 $[\text{AeImBr}]_x\text{-TAPT-COF}$ ($117.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)比 $[\text{HO}]_x\text{-TAPT-COFs}$ ($62.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)具有更高的 CO_2 吸附性能. 此外, 在 NH_2 和 Br^- 的协同作用, $[\text{AeImBr}]_x\text{-TAPT-COF}$ 催化 CO_2 环加成的反应速率也明显提高, 在没有任何溶剂和辅助催化剂的情况下, $[\text{AeImBr}]_{83}\text{-TAPT-COF}$ 催化 CO_2 与环氧氯丙烷的环加成

反应, 碳酸环氯烯丙酯收率达到了 99.1%. 令人惊喜的是, 由于采用了化学接枝方法, $[\text{AeImBr}]_x\text{-TAPT-COF}$ 具有优异的稳定性 和循环寿命、 CO_2 吸附量和碳酸环氯烯丙酯收率在第 8 循环时仍然可以达到 $112.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 95%.

2020 年, Islam 课题组^[49]采用一种简单的原位合成方法制备了含有铜纳米粒子的 COFs (Cu-NPs@COF)用于固定 CO_2 合成 2-噁唑烷酮和苯并咪唑. 实验表明, 以炔丙基胺为原料, 在 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-烯 (DBU) 的存在下, 温和条件(0.1 MPa, 50°C , 12 h)可以实现 95%的 2-噁唑烷酮收率(Scheme 4a). 此外, Cu-NPs@COF 还可以通过苯二胺及其衍生物固定 CO_2 , 在绿色溶剂混合物中(乙醇/水), 以二甲胺硼烷(DMAB)作为氢源, 可以实现中等到极好的收率合成苯并咪唑. 在此基础上, 该课题组^[40]以 1,3,5-三甲酰间苯三酚和 4-氨基苯肼为原料, 在对甲苯磺酸的存在下合成了 COFs, 之后将 AgNPs 与 COFs 反应制备得到了一种多相催化剂 AgN-

图式 3 2,3-DhaTph COF 催化 CO₂ 合成各种环状碳酸酯和噁唑烷酮。Scheme 3 Synthesis of various cyclic carbonates and oxazolidinones from CO₂ catalyzed 2,3-DhaTph COF

@COF, 在中等反应条件(101 kPa, 55 °C, 10 h)及 DBU 的存在下, 该催化剂可以通过将 CO₂ 固定在末端丙基胺中合成 2-噁唑烷酮, 并且具有高的催化产率(82%~96% yield) (Scheme 4b).

图式 4 (a) Cu-NPs@COF 催化 CO₂ 与炔丙胺合成 2-噁唑烷酮; (b) AgN@COF 催化 CO₂ 与炔丙胺合成 2-噁唑烷酮

Scheme 4 (a) Synthesis of 2-oxazolidinones from CO₂ with propargyl amine catalyzed Cu-NPs@COF; (b) synthesis of 2-oxazolidinones from CO₂ with propargyl amine catalyzed AgN@COF

用胺和还原剂还原 CO₂ 有望用于生产多样化的含 CN 键材料, 例如甲酰胺、甲胺和缩醛胺。目前已报道的研究主要集中在制备高效合成甲酰胺和甲胺的催化剂。2021 年, 路建美课题组^[50]通过在 COF(TpPa-1)悬浮液中

滴加 Zn²⁺溶液制备了高负载量的锌单原子催化剂 Zn-TpPa, 其催化 *N*-甲基苯胺与 CO₂ 的 *N*-甲酰化反应, 在温和的反应条件下(0.1 MPa CO₂, 30 °C, 3 h), TOF (Turnover frequency)值可达到 17155 h⁻¹, 高反应活性的原因是制备得到的 COF 上 Zn 活性位点分散较好, 且大的比表面积能够高效地吸附 CO₂。

游离 N 杂环碳化合物(NHCs)通常是通过咪唑前驱体与强碱试剂处理而制备的, 会产生非活性的 NHC 二聚体, 从而会破坏多孔载体, 使负载型 NHC 催化剂难以回收和再利用。2022 年, 曹荣课题组^[51]开发了一种新的后修饰策略, 在温和的条件下使用甲基化试剂碳酸二甲酯对咪唑功能化的 COF 进行合成修饰, 得到了 NHC-CO₂ 加合物功能化的 COF 材料(COF-NH₂-CO₂)。在热催化过程中, COF-NH₂-CO₂ 中的 CO₂ 基团可以通过热活化释放, 从而将 COF-NHC-CO₂ 原位转化为独立的 NHCs 位点。设计良好的多孔 COF-NHC-CO₂ 在 CO₂ 的硅氢化反应制备甲醇以及胺与 CO₂ 的 *N*-甲酰化反应制备甲酰胺中, 都表现出了优异的催化活性。此外, 反应结束后的 NHC 基团可与 CO₂ 发生可逆反应, 再次形成 NHC-CO₂ 官能团, 使 COF-NHC-CO₂ 具有很高的稳定性, 并能在保持较高活性的前提下实现多次循环使用。

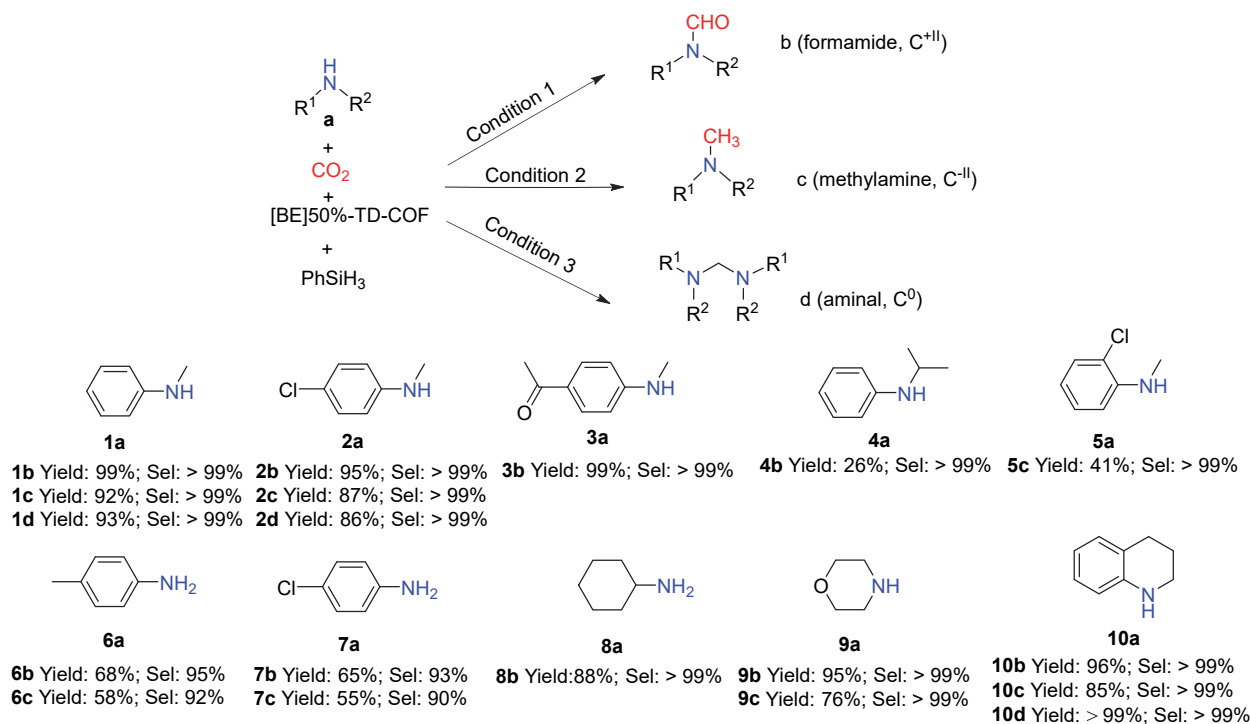
目前, 仅少数研究工作与由 CO₂ 形成 C₀ 产物(如缩醛胺)有关, 原因在于此过程中将 C₀ 还原为 C-II 状态速度太快, 无法捕获和分离 C₀ 产物。2018 年, 韩宝航课题

组^[52]将甜菜碱基团(BE)通过孔表面工程的方法引入到预先合成骨架的通道壁上,制备了两性离子共价有机框架[BE]*x*%-TD-COFs,其不仅具有可调的催化密度,还拥有与COFs相同的良好结晶性和稳定的孔隙率,从而赋予了[BE]*x*%-TD-COFs高度有序的催化位点分布和一维传质途径,大大增强了催化活性.实验表明,通过控制反应温度和CO₂的浓度,[BE]50%-TD-COFs在用于胺和苯基硅烷(PhSiH₃)催化还原CO₂方面表现出很高的活性,从而可以分别以高收率和高选择性合成甲酰胺、甲胺和缩醛胺(Scheme 5).

有机氨基甲酸酯是一种很有工业价值的化学品,它广泛用于农药、除草剂、农药、医药制剂的制备以及功能基团的保护,传统的氨基甲酸酯的合成常常需要使用到对环境有害的光气,但是利用CO₂作为原料可以避免光气,从而成为了目前合成氨基甲酸酯最有前途的方法之一.2019年,Islam课题组^[53]开发了一种高效的锌基COF(Zn(II)@TFP-DAQ)催化剂,用于催化*N*-甲基化反应和合成氨基甲酸酯产物.研究表明,Zn(II)@TFP-DAQ COF催化常压的CO₂、苯胺和烷基卤化物合成氨基甲酸酯,反应8 h后氨基甲酸酯收率高达97%(Scheme 6a).相比之下,用CO₂、胺和醇合成氨基甲酸酯比用烷基/芳基卤化物更环保,因此在上述基础上,该课题组于2020年^[54]报道了AgNPs修饰的COF

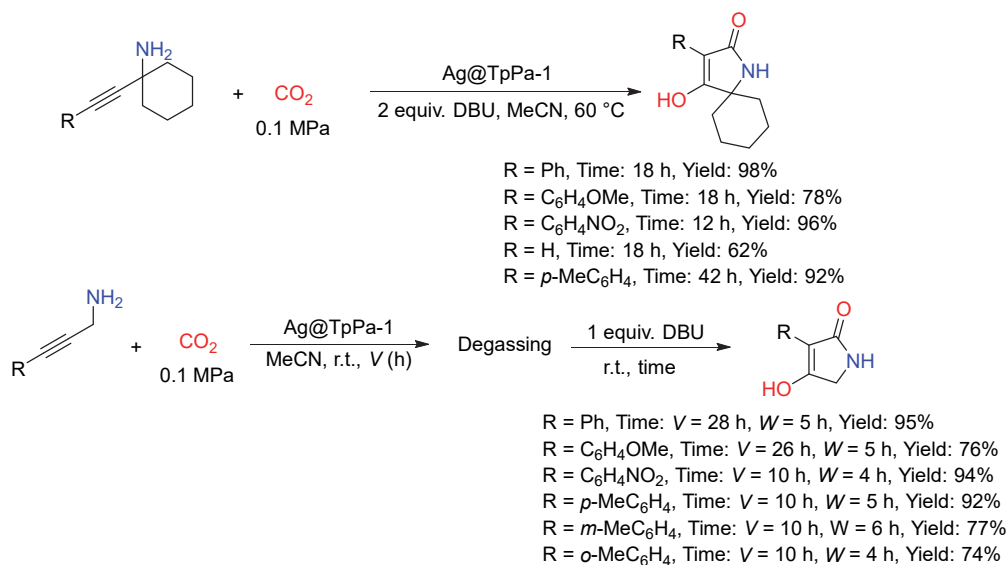
(Ag/TFPG-DMB COF)纳米材料催化CO₂、胺和醇合成氨基甲酸酯的研究.结果表明,Ag/TFPG-DMB COF纳米材料对CO₂、苄胺和醇绿色合成氨基甲酸酯表现出优异的催化活性(最高收率高达95%)和选择性(Scheme 6b),并具有较高的TOF值(182 h⁻¹).

2,4-吡咯烷二酮是几种天然产物的重要组成成分,在各种生物系统中显示出显著的活性,此前其合成大部分是通过碱催化缩合(Dieckman 缩合)或酰胺化反应进行分子内重排,不仅需要广泛的衍生物,而且在碱性介质中反应通常需要较高的温度.因此,开发新的和生态友好的2,4-吡咯烷二酮合成路线势在必行.目前,2,4-吡咯烷二酮的合成主要采用高价碘试剂氧化性环化、碘化钐还原性环化、分子内氮杂-反迈克尔加成和SmI₂介导的对映选择性环化.在这方面,将CO₂插入活性有机化合物通过炔环化来固定CO₂具有巨大的潜力,2019年,Islam课题组^[55]通过2,4,6-三甲酰基间苯三酚(TFP)和对苯二胺的一锅缩聚反应合成了具有二维六方纳米结构的COFs材料TPPA-1,并将AgNPs修饰在其表面上以获得Ag@TPPA-1催化剂.在DBU的存在下,催化剂Ag@TPPA-1对各种炔丙胺衍生物在温和条件(60 °C, 0.1 MPa CO₂)下催化合成2,4-吡咯烷二酮,表现出了良好的催化活性(Scheme 7).



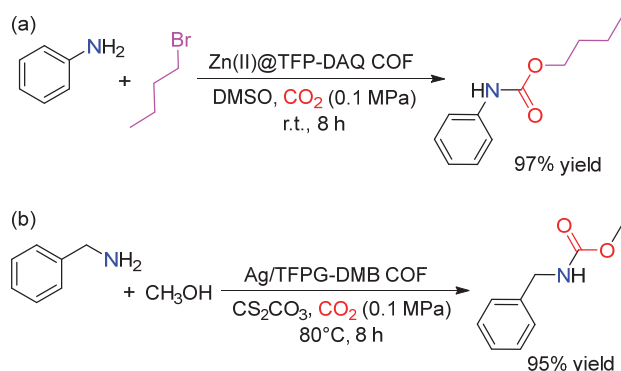
图式 5 [BE]*x*%-TDCOFs 催化 CO₂ 与胺分级还原为甲酰胺、氨基和甲胺

Scheme 5 Hierarchical reduction of CO₂ with amine to afford formamide, aminal and methylamine catalyzed [BE]*x*%-TDCOFs



图式 7 Ag@TpPa-1 催化炔胺衍生物与 CO₂ 的环化反应合成 2,4-吡咯烷二酮

Scheme 7 Synthesis of tetramic acids by Ag@TpPa-1 catalyzed cyclization of CO₂ with propargylic amine derivatives



图式 6 (a) Zn(II)@TFP-DAQ COF 催化 CO₂、苯胺和正溴丁烷合成氨基甲酸酯; (b) Ag/TFPG-DMB COF 催化 CO₂、苄胺和甲醇合成氨基甲酸酯

Scheme 6 (a) Synthesis of carbamate from CO₂, aniline and 1-bromobutane catalyzed Zn(II)@TFP-DAQ COF; (b) synthesis of carbamate from CO₂, benzylamine and methanol catalyzed Ag/TFPG-DMB COF

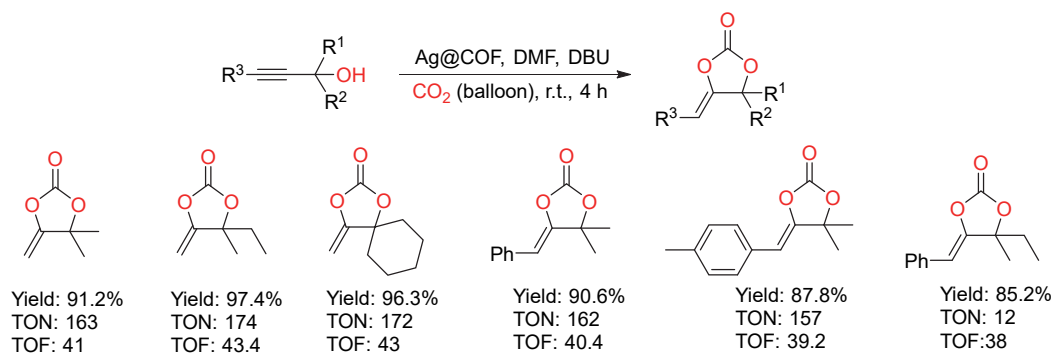
除了以炔丙胺作为原料以外, 还可以利用炔丙醇与 CO₂ 的炔环化反应用于生成具有良好生物活性的重要杂环化合物 α -亚烷基环碳酸酯, 近年来也引起了研究者的极大兴趣. 2019 年, Vaidhyathan 等^[56]合成了一种可以将 CO₂ 选择性吸附进入其微孔内的间苯二酚-苯二胺基 COF 材料, 之后在 COF 上锚定了小尺寸的银纳米颗粒 (大约 4~5 nm), Ag@COF 在环境条件下催化 CO₂ 与炔丙醇反应化学合成 α -亚烷基环碳酸酯, 具有高的催化产率 (>90% yield) (Scheme 8), 并且循环稳定性良好, 原因在于 COF 不仅能作为纳米粒子的载体, 还是吸附 CO₂ 的活性基质, 从而可以将反应物聚集到催化剂表面以提

高催化效率.

末端炔烃与 CO₂ 羧化制备炔基羧酸是固定和利用 CO₂ 的一条经济、高价值的反应途径, 反应生成的炔基羧酸是重要的化学和制药工业原料, 但是该反应在温和条件下的转化常常需要过渡金属催化剂. 2020 年, 董育斌课题组^[57]以 NHC-M 单体通过溶剂热反应直接聚合制备了含 N 杂环卡宾(NHC)-金属配合物(NHC-M)的 COF, 得到的 NHC-AuX-COF (X=Cl⁻ 和 SbF₆⁻)可作为高活性可重复使用的催化剂, 在温和条件下催化末端炔与 CO₂ 的羧化反应(up to 96%)和炔炔水合反应(up to 99%), 具有优异的催化产率. 2021 年, 高恩庆课题组^[58]对无过渡金属的有机催化剂进行了研究, 该催化剂是由 1,3,5-三甲酰基间苯三酚(Tp)衍生的席夫碱构成, 主要的催化位点是苯氧基和亚胺基, 它们可以通过苯氧基-二氧化碳络合激活 CO₂, 并通过分支的 C—H...N_{imine} 和 C—H...phenoxo 氢键活化 C(sp)—H 键. 研究表明, 在结合了金属位点和有机位点之后, 温和的反应条件下 (balloon CO₂, 60 °C, 6 h), Ag@TpBpy (93% yield)催化 CO₂ 与苯乙炔的羧化反应具有比纯 COF (67% yield)更高的催化活性, 甚至可以与均相有机催化剂相当.

2 共价三嗪框架(CTFs)的合成及在化学固定 CO₂ 中的催化应用

共价三嗪有机骨架化合物(CTFs)是一种极具发展前景的新型 POPs 材料. 20 世纪 60 年代初, 由熔融金属盐催化的腈类化合物形成三嗪环的方法被报道^[59], 此后米勒(德士古公司)通过引入金属氯化物作为各种芳香

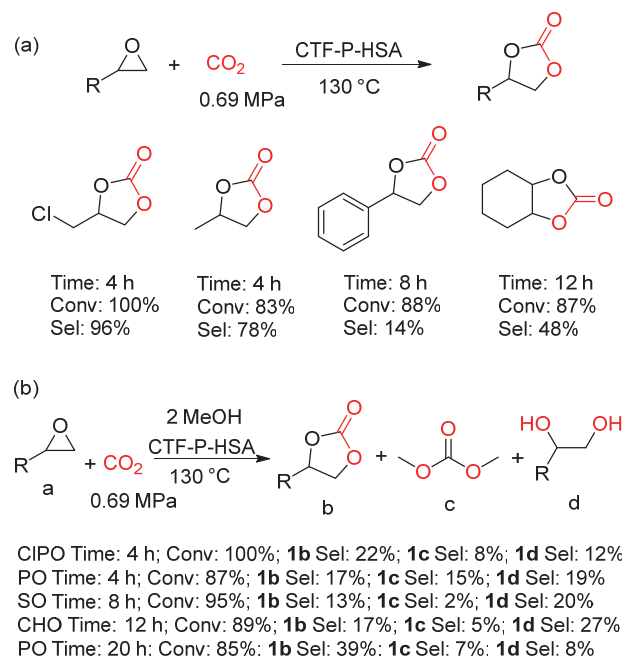
图式 8 Ag@COF 催化炔丙醇与 CO₂ 的环化反应Scheme 8 Cyclization of CO₂ with propargyl alcohols catalyzed Ag@COF

腈三聚的良好催化剂,从而扩展了其合成方法^[60]。2008年,Thomas 和他的同事^[27]提出了共价三嗪聚合物框架(CTFs)的概念,并介绍了在离子热反应条件下用 ZnCl₂ 催化合成 CTFs,且在该反应条件下 CTFs 会产生永久的孔隙率和结晶度。目前合成 CTFs 的方法有离子热合成法^[27]、超强酸催化法^[61]、过渡金属偶联法^[62]和缩聚法^[63]等。CTFs 具有一些独特的结构特征,即芳香族 C=N 键(三嗪单元),几乎没有任何弱键,特别是它强大的芳香族共价键赋予了 CTFs 很高的化学稳定性和丰富的氮元素含量,从而使得 CTFs 可用于多种功能领域。此外,CTFs 在合成过程中具有精确的靶向性、可控性和可预测性,能够获得某种特定功能的预先设计的结构和化学性质,且得到的 CTFs 具有较高的含氮量,因此可以通过化学吸附提高对 CO₂ 的吸附量,再加上其高比表面积、可调孔径、低密度等特点,使得 CTFs 在 CO₂ 吸附转化方面具有广阔的应用前景。本节主要综述了近年来 CTFs 的合成及在化学固定 CO₂ 的最新进展。

最近,黄宏亮课题组^[64]报道了以无水 ZnCl₂ 为催化剂和反应介质催化氰化物的三聚反应,成功地合成了两种新型的 1,3,5-三(4-氰吡啶-1-甲基)-三溴苯(TPM)阳离子 CTFs (CCTFs)。研究发现,所得到的具有高密度吡啶阳离子位点的 CTF-TPMs 具有大的比表面积(高达 1206 m²·g⁻¹)、高的 CO₂ 吸附容量(高达 61.4 cc·g⁻¹, 1 bar 和 273 K)以及出色的化学和热稳定性(在强酸和强碱溶液中),因此,在低的催化剂含量(质量分数为 3%)和温和的条件下(0.7 MPa CO₂, 100 °C, 24 h),CTF-TPMs 对 CO₂ 与环氧化合物的环加成反应表现出了良好的催化性能。

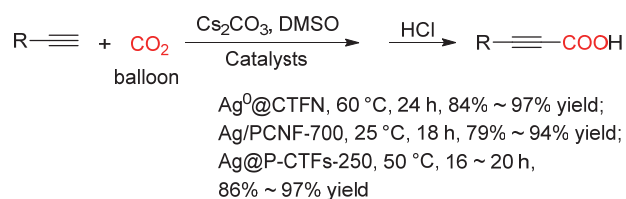
利用无金属和无卤素多相催化剂将 CO₂ 转化为有附加值的环状碳酸酯目前仍是一个巨大的挑战,代威力课题组^[65]以三聚氰胺和 1,4-苯二胺为原料,采用简单的溶剂热法合成了具有层次结构的 CTFs,并利用咪唑基团对 CTFs 进行功能化,得到的 CTF-IM 在无金属、无卤素和无溶剂条件下对 CO₂ 环加成反应表现出优异的

催化活性。在最佳反应条件下,碳酸环氯烯丙酯的收率可达 94.6%,是 CTFs 的 5.4 倍。研究发现,CTF-IM 中 Lewis 酸的 C2-H 和 Lewis 碱的氮原子分别在环氧化物和 CO₂ 的活化中起着重要作用,促进了环加成反应的快速进行。CTFs 除了可以用于催化 CO₂ 环加成反应以外,还可以用于催化 CO₂ 与环氧化合物的多步反应制备碳酸二甲酯。Thomas 课题组^[66]将合成的 CTFs 用作有效的碱催化剂,其骨架中大量碱性氮位点可以将 CO₂ 与环氧通过环加成反应催化形成环状碳酸酯(Scheme 9a)。有趣的是,CTF-P-HAS 还可以同时催化环加成反应和酯交换反应,以 CO₂ 和甲醇作为原料一步合成碳酸二甲酯(DMC),选择性可达到 15% (Scheme 9b)。

图式 9 (a) CTF-P-HAS 催化 CO₂ 与环氧化合物的环加成; (b) CTF-P-HAS 催化环氧化合物的两步环加成/酯交换反应Scheme 9 (a) Cycloaddition of CO₂ with epoxides catalyzed CTF-P-HAS; (b) two-step cycloaddition/transesterification of epoxides catalyzed CTF-P-HAS

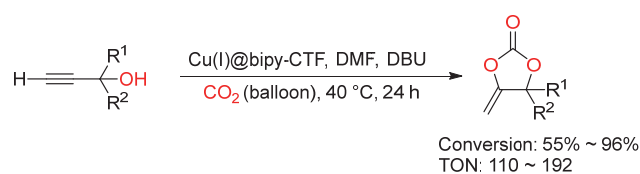
炔烃与 CO_2 直接羧化反应生成的炔基羧酸由于在有机合成中的广泛应用而引起了人们的兴趣. 尽管已研究了几种催化体系, 但都面临诸如高温、高压、效率低、催化体系复杂以及底物范围狭窄等缺点, 因此, 开发稳定有效的催化剂催化炔烃与 CO_2 直接羧化反应生成炔基羧酸仍然非常重要. 2018 年, 白国义课题组^[67]报道了一种新颖而又简便的策略, 通过超声剥离和溶液渗透法的组合制备了 CTFs 纳米片封装的 Ag 纳米粒子催化剂. 研究发现, 所制备的 $\text{Ag}^0\text{@CTFN}$ 表现出具有丰富的微孔和中孔的有序层状结构, 并且超细银纳米颗粒可以有效地被限制并在平均尺寸为 4.97 nm 的中间层中生长, 从而可以防止纳米颗粒的聚集, 获得了良好的稳定性. 此外, 由于 $\text{Ag}^0\text{@CTFN}$ 具有高氮、低密度和丰富的碱性位的优点, 所以其在 CO_2 转化中具有足够的吸附和活化 CO_2 的能力. 实验证明, $\text{Ag}^0\text{@CTFN}$ 在环境压力和低温条件下(balloon CO_2 , 60 °C, 24 h)对各种炔烃与 CO_2 的羧化反应都显示出很高的催化活性(Scheme 10). 在上述基础上, 该课题组又于 2019 年^[68]报道了一种简单的方法来制造多孔氮化碳骨架, 通过将共价三嗪骨架(CTFs)在不同热解温度下的直接碳化, 成功地制得了具有均匀丰富的氮掺杂剂和丰富孔隙率的多孔碳氮化物骨架(PCNFs), 并用作固定和稳定 Ag 纳米粒子(NPs)的载体催化 CO_2 的转化. 研究表明, 热解温度在多孔氮化碳骨架的性能中起着至关重要的作用, 经过 700 °C 碳化后的材料显示出最大的表面积, 且具有一定夹层距离的微孔和中孔结构, 催化剂 Ag/PCNF-700 在室温条件下(balloon CO_2 , 25 °C, 18 h)对末端炔烃与 CO_2 羧化, 具有出色的催化产率(83%~94% yield) (Scheme 10)、选择性和稳定性, 原因在于丰富的氮原子和不同的孔隙率有利于高度分散, 并抑制了 Ag NPs 的聚集, 从而提高了催化剂的活性和稳定性. 此外, 刘健等^[69]同样将 CTFs 在不同热解温度下直接碳化, 制备得到的 p-CTF-250 得益于缩聚度的改善和有序的 N 原子, 表现出了比其它温度下制备得到的 CTFs 更好的 CO_2 吸附能力和控制 AgNPs 生长的能力, 单分散的 AgNPs 被控制地生成, 并捕获形成 Ag@p-CTF-250, 在温和的条件下(50 °C, 0.1 MPa)用于催化各种末端炔与 CO_2 的羧化反应, 都表现出良好的催化活性(86%~97% yield) (Scheme 10).

2022 年, Nagaraja 课题组^[70]通过将无贵金属 Cu(I) 催化位点负载在富氮、亲 CO_2 的联吡啶功能化 CTFs (bipy-CTF)上, 负载 Cu(I)的 bipy-CTF 表现出较高的 CO_2 亲和力, 相互作用能为 44.09 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 在环境条件下, Cu(I)@bipy-CTF 对 CO_2 吸附和固定合成 α -烷基环碳酸酯具有良好的活性(TON: 110~192) (Scheme 11).



图式 10 $\text{Ag}^0\text{@CTFN}$ 、Ag/PCNF-700 和 Ag@p-CTF-250 催化末端炔烃与 CO_2 合成各种炔基羧酸

Scheme 10 Synthesis of various alkynyl carboxylic acids from terminal alkynes with CO_2 catalyzed $\text{Ag}^0\text{@CTFN}$, Ag/PCNF-700 and Ag@p-CTF-250



图式 11 Cu(I)@bipy-CTF 催化炔丙醇与 CO_2 的环化反应

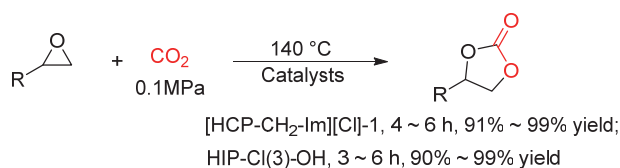
Scheme 11 Cyclization of CO_2 with propargyl alcohols catalyzed Cu(I)@bipy-CTF

3 超交联聚合物(HCPs)的合成及在化学固定 CO_2 中的催化应用

超交联聚合物(HCPs)是一种多孔聚合物材料, 由于其具有高比表面积、合成条件温和、单体来源广泛等优点, 近年来引起众多研究者的关注^[71]. 自 1970 年代初期由 Davankov 和 Tsyurupa^[72]提出后, 在过去的几十年中飞速发展. HCPs 是一类基于 Friedel-Crafts 制备得到的多孔聚合物材料, 不仅合成方法简单、成本较低(单体、反应介质和催化剂)、易于控制反应条件, 而且可产生高收率的产品. HCPs 主要通过以下三种方法制备: (1)含官能团聚合物前体的后交联; (2)功能化小分子单体的一步法自缩聚; (3)通过外交联剂“编织”刚性的芳香族单体^[26].

在过去的几十年中, 超交联聚合物在合成策略和形态控制方面都经历了快速发展. 现在, 可以在分子水平上设计具有可调多孔结构或特殊功能的 HCPs 材料, 其中包括可以将离子液体嵌入到 HCPs 的骨架中, 可制备得到的超交联离子聚合物(Hypercrosslinked ionic polymers, HIPs), HIPs 是一类兼具多孔结构、大比表面积和高电荷密度的新型离子有机功能材料, 因此可以作为高效的催化剂用于 CO_2 的吸附与催化, 尤其对于 CO_2 环加成反应, 具有优异的催化活性. 近年来, 我们课题组在后功能化合成 HIPs 用于催化 CO_2 环加成反应方面取得了一些进展. 2022 年, 我们^[73]报道了一种通过加成反应和季铵化反应, 从 HCPs 制备高离子含量(2.1 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)和大比表面积(385 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的咪唑基 HIPs 的方法. 研究

发现,在高离子含量、大比表面积和丰富微观/中孔结构的协同作用下,常压条件下, $[\text{HCP-CH}_2\text{-Im}][\text{Cl}]\text{-1}$ 在 5 h 内就可以将氧化苯乙烯转化为苯乙烯碳酸酯,并具有高的催化产率(99%)与选择性(99%) (Scheme 12). 在上述研究基础上,我们通过含卤代甲基的新型交联剂的 Friedel-Crafts 烷基化反应和含活化基团的甲基咪唑的季铵化反应,成功合成了一类离子含量高、比表面积大、具有不同活化基团的咪唑 HIPs^[74]. 结果表明,新型交联剂的使用不仅可以减少催化剂制备的步骤,而且可以提高 HIPs 的离子含量,羟基活化基团的引入促进了环氧化物的开环,两者对提高 HIPs 的催化活性都具有积极的影响. 在高的比表面积($576\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、较高的离子含量($0.971\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)和羟基活化基团的协同作用下,催化剂 HIP-Cl(3)-OH 表现出高的 CO_2 环加成催化活性,常压 CO_2 、短的反应时间内(3~6 h)对大多数环氧底物均表现出优异的催化产率(90%~99%) (Scheme 12). 此外,我们还对氧化苯乙烯(5~100 mmol)与 CO_2 的环加成反应进行了克数量级规模实验研究,当底物放大 20 倍时,仍然可以获得了较高的苯乙烯碳酸酯收率(90%),表明该催化剂具有潜在的工业应用价值.



图式 12 $[\text{HCP-CH}_2\text{-Im}][\text{Cl}]\text{-1}$ 和 HIP-Cl(3)-OH 催化 CO_2 与环氧化合物的环加成反应

Scheme 12 Cycloaddition reaction of CO_2 with epoxides catalyzed $[\text{HCP-CH}_2\text{-Im}][\text{Cl}]\text{-1}$ and HIP-Cl(3)-OH

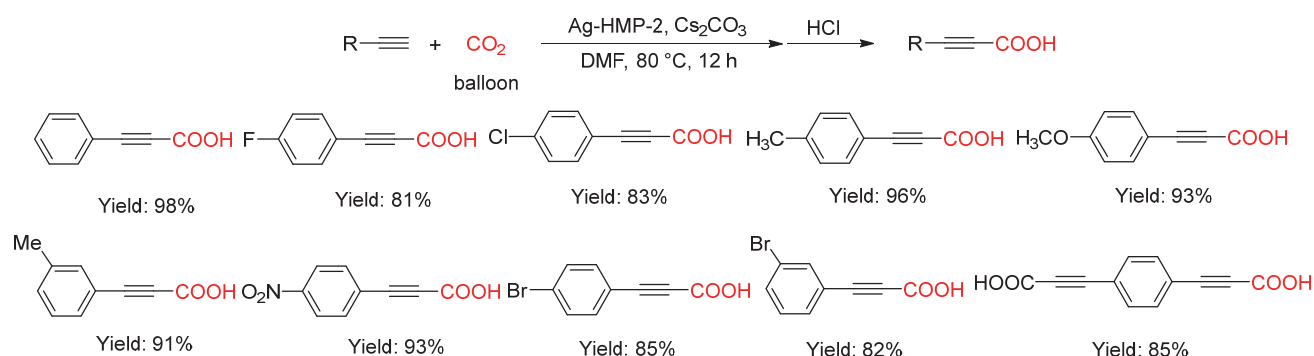
除了 CO_2 环加成反应之外, HIPs 还可以作为非均相催化剂用于其它化学固定 CO_2 的反应. 2021 年, 纪红兵课题组^[75]报道了一种简单的前合成和后合成方法, 通过季铵盐溴化铵修饰多孔超交联聚合物, 使其可以成为

高效的 CO_2 固定催化剂. 得到的多孔离子聚合物 PiP@QA 具有较高的比表面积 $301\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、分级的多孔结构、高离子密度以及良好的 CO_2 选择性吸附能力, 因此, 在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.5 MPa 条件下, PiP@QA 对于催化 CO_2 、胺和苯硅烷无溶剂合成各种甲酰胺具有良好的催化性能. 研究表明, 该催化剂优越的催化效率和广阔的底物范围可能是由于其独特纳米孔通道的柔性离子位点的协同作用, 增加了反应物和活性位点的碰撞概率以及反应物和产物在反应过程中的扩散. 此外, PiP@QA 还可将模拟烟气(体积分数 15% CO_2 in N_2)在室温下高效转化为甲酰胺, 这进一步突出了其在化工回收 CO_2 并将其转化为有价值的工业增值产品方面的潜力.

超交联聚合物由于具有很高的比表面积和丰富的 N 含量, 因此对金属有很好的负载能力. 2017 年, Islam 课题组^[76]在带有咪唑和 α,α' -二溴-对二甲苯单体的超交联多孔聚合物的表面上负载了钯纳米颗粒, 得到了纳米催化剂 Pd@HMP-1. 实验表明, 当使用二苯基甲基硅烷作为有效的还原剂, Pd@HMP-1 可以高效催化 CO_2 与胺的甲酰化反应. 2020, Islam 等^[77]首先通过无水 FeCl_3 催化的 4,4'-双(溴甲基)-1,1'-联苯与咪唑之间的 Friedel-Crafts 烷基化反应, 然后再将银纳米颗粒(AgNPs)负载到材料上, 制备了多相催化剂 Ag-HMP2, 该催化剂对于在温和的反应条件下(0.1 MPa CO_2 , $60\text{ }^\circ\text{C}$)将各种类型的炔丙基胺衍生物转化为 2,4-吡咯烷二酮具有惊人的活性. 有趣的是, Ag-HMP2 对于在末端炔烃上固定 CO_2 制备炔基羧酸同样具有良好催化活性(Scheme 13).

4 共轭微孔聚合物(CMPs)的合成及在 CO_2 固定中的催化应用

CMPs 在多孔材料中是极为独特, 因为它们是通过 π 共轭扩展形成了整个多孔 3D 网络, 因此 CMPs 具有超高的表面积、扩展的 π 共轭体系和孔结构^[23]. 在 2007 年, Copper 课题组^[28]合成了第一个微孔聚亚芳基乙炔网



图式 13 Ag-HMP-2 催化末端炔烃与 CO_2 合成各种炔酸

Scheme 13 Synthesis of various alkynyl carboxylic acids from terminal alkynes with CO_2 catalyzed Ag-HMP-2

络,推动了CMPs领域的发展.由于CMPs多孔和高比表面积的特点,使得其在CO₂吸附和转化中被广泛研究,目前CMPs主要被用于CO₂环加成反应.2013年,Deng课题组^[78]通过Salen-Co/Al配合物和1,3,5-三乙炔基苯合成了金属配位的CMPs (Co-CMP和Al-CMP),其具有高的比表面积(最高可达965 m²·g⁻¹)和优异的CO₂吸附能力.研究发现,当与正丁基溴化铵(TBAB)共催化时,Co-CMP和Al-CMP在大气压力和室温下将环氧丙烷和CO₂转化为环状碳酸酯时,显示出高的催化活性.令人惊讶的是,催化剂(Co-CMP)重复使用22次后,其催化活性没有明显降低.在上述基础上,该课题组^[79]以同样的方法制备得到了Zn-CMP,在TBAB的协同作用下和120℃、3 MPa CO₂的反应条件下,Zn-CMP催化环氧化物与CO₂合成环状碳酸酯的周转频率(TOF)最高可达11600 h⁻¹,并且大多数环状碳酸酯的收率都可以达到90%以上.2020年,该课题组^[80]通过Zn-salen与1,3,5-三[4'-(乙基)苯基]苯的偶联反应制备了一类新的Zn-salen基CMPs (Zn-Salen-CMP).同样,该催化剂对CO₂环加成反应表现出较高的催化活性,循环8次后催化产率没有任何降低.

2021年,李涛课题组^[81]开发了一种新的CMPs合成方法,该方法是在室温下可以制备得到具有大的表面积(1356 m²·g⁻¹)和出色的CO₂吸附量(273.15 K/1 bar, 77.26 cm³·g⁻¹)的CMPs. CMPs在负载乙酸钴后,得到协同配位的TBB-BPY-Co在室温和常压以及助催化剂TBAB的作用下,对于CO₂环加成反应表现出了优异的活性(TOF 250 h⁻¹),相比之下,其催化活性是同类均相催化剂2,2'-联吡啶的6倍以上.2022年,该课题组^[82]将相应的芳香烃二醛和脱水吡咯通过“一锅法”合成了Por-POPs,构建了具有可调节孔径和结构、丰富的微孔、高比表面积和高CO₂吸附量的新型CMPs微球.通过在Co(II)乙酸溶液中简单浸泡,这些Por-POPs可以有效地形成封闭的Co催化剂Co-Por-POPs,其在助催化剂TBAB的辅助下,常温常压条件下对于催化CO₂环加成反应表现出良好的活性.即使使用模拟烟气(15% CO₂/85% N₂),在环境条件下(25℃, 0.1 MPa),反应的TOF值仍可以达到8.1 h⁻¹.

5 其他多孔有机聚合物合成及在CO₂固定中的催化应用

除了COFs, CTFs, HCPs和CMPs,利用各种合成方法已经成功构筑了其他各具特色的POPs,比如多孔芳香芳香骨架材料(PAFs)和固有微孔聚合物(PIMs),但目前这两类材料在CO₂转化中的应用报道还比较少见.

由于PAFs在化学上具有抗强酸、强碱和潮湿的环

境,因此更有可能实现CO₂转化的工业应用.2018年,Shi等^[83]通过四(4-乙炔基苯基)甲烷与2,5-二溴吡啶之间的直接Sonogashira-Hagihara偶联反应,合成了基于吡啶的POF材料POF-PN,然后合成改性获得了一种新型的具有双功能吡啶基离子液体的POF催化剂POF-PNA-Br⁻,其中羧酸基团(COOH)可以作为Bronsted酸性位点,而Br⁻阴离子则是亲核活性位点,在两个功能位点的协同作用下,POF-PNA-Br⁻在温和且无助催化剂的条件下(0.1 MPa CO₂, 40℃, 48 h)催化CO₂和环氧化物的环加成,表现出优异的催化活性.

PIMs以其易加工性而著称,线性PIMs可溶于某些有机溶剂,且通常具有可修饰的端基.PIM-1是典型的PIMs,在聚合物主链上带有腈基,腈基可通过在碱溶液中一步水解转化为羧基.众所周知,基于羧基(COOH)的聚合物配体已广泛用于金属离子络合反应,除了这种稳定的络合作用外,COOH还是一种亲核试剂,可促进环氧化物的开环.2018年,孟建强课题组^[84]将PIM-1在NaOH溶液中被水解成羧化的PIM-COONa,之后又将PIM-COONa浸入ZnCl₂溶液中,以与二价Zn²⁺交换形成交联骨架PIM-COONa-Zn.研究发现,带负电的COO⁻和带正电的Zn²⁺可以通过强静电相互作用形成相对稳定的离子键,而PIM-1基质的高表面积和高微孔率促进了Zn²⁺的高负载率.在100℃和2 MPa CO₂的反应条件下,PIM-COONa-Zn催化CO₂与环氧丙烷的环加成反应,仅0.5 h即可达到90%的转化率,TOF高达9533 h⁻¹,催化剂在循环15次后,催化效率并未显示出明显的下降,并且在重新负载Zn²⁺之后能够恢复其大部分活性.

6 总结与展望

CO₂排放增加导致的气候变化是现代社会面临的最复杂的挑战之一,通过捕集CO₂并以环境友好的方式将其转化为高附加值产品是降低CO₂浓度和解决气候变化问题的潜在策略.POPs拥有较大的比表面积、丰富的孔结构、较低的骨架密度和优良的理化性质,因此在CO₂的吸附方面具有天然的优势,并且其是由有机结构单元构成,从而极易通过修饰离子液体和负载金属合成出高效的非均相催化剂.从POP的分类及其用于化学固定CO₂的反应类型可以看出:目前COFs, CTFs, CMPs和PIMs由于在合成过程中更容易带上N和O元素,因此在金属负载方面更具优势,常常被用于需要金属活性中心催化的反应,比如2-噁唑烷酮和氨基甲酸酯的合成、末端炔与CO₂的羧化反应、N-甲基化反应以及金属催化的CO₂环加成反应;HCPs和PAFs为非晶态聚合物,后功能化对其结构影响较小,因此大部分用于接枝上离子液体催化CO₂环加成反应,但少数吡啶和

Salen 基的 HCPs 也可以用于负载金属。

目前报道的 POPs 中除了 COFs 以及部分 CTFs, 大部分都为非晶多孔材料。相比于无定形的 POPs, 晶态 POPs 大多是以有机小分子为构筑单元, 因此便于引入催化活性中心, 特别是有助于引入手性中心(手性点、线和面)用于构建手性 CO₂ 催化剂。此外, 其规整均一的孔道结构不仅有利于底物的传质, 且使得其对不同尺寸底物的催化效率差别很大, 因此通过控制其孔道的体积就可以实现 CO₂ 的选择性催化, 这也将是未来晶态 POPs 用于化学固定 CO₂ 的一个研究方向。然而, 晶态的 POPs 用于 CO₂ 催化也有其缺陷, 比如普遍存在化学稳定不好造成的循环性能较差、单体成本较高以及合成条件较苛刻造成难以大规模应用的问题, 而非晶态的 POPs 由于成本较低更容易作为化学固定 CO₂ 的工业催化剂。

本综述介绍了 POPs 的种类、制备方法及其性质, 讨论了 POPs 在化学固定 CO₂ 方面的优劣势。根据文献报道, 工业中遇到的真实气流中 CO₂ 固定的条件与实际情况还有一定的差距, 烟道气流中的 CO₂ 通常在较低的分压(*ca.* 15 bar)和温度(40~80 °C)下排放, 因此, 未来除了扩大 POPs 用于化学固定 CO₂ 为工业增值产品的应用范围外, 主要挑战是如何能将其实现工业化的应用, 要解决这个问题, 关键是制备高吸附容量、高吸附-解吸动力学、高催化活性、高稳定性、高选择性、高可回收性和低成本的 POPs。幸运的是, 随着更多性能优异、成本较低的 POPs 的开发和多重催化的协同作用, 这个问题可能会在不久的将来得到解决。总之, 将 POPs 用于化学固定 CO₂ 为工业增值产品将具有光明的应用前景, 不仅能够解决当前面临的环境问题, 而且可能发展成为可持续化学品工业的中心, 最终实现人类社会的可持续发展。

References

- [1] Tortajada, A.; Julia-Hernandez, F.; Borjesson, M.; Moragas, T.; Martin, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15948.
- [2] Tyne, R. L.; Barry, P. H.; Lawson, M.; Byrne, D. J.; Warr, O.; Xie, H.; Hillegonds, D. J.; Formolo, M.; Summers, Z. M.; Skinner, B.; Eiler, J. M.; Ballentine, C. J. *Nature* **2021**, *600*, 670.
- [3] Li, M.; Yang, K.; Abdinejad, M.; Zhao, C.; Burdyny, T. *Nanoscale* **2022**, *14*, 11892.
- [4] Zhou, C.; Li, M.; Yu, J.; Sun, S.; Cheng, J. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 2221 (in Chinese). (周聪, 李渺, 于金涛, 孙松, 成江, 有机化学, **2020**, *40*, 2221.)
- [5] Du, J.; Huang, O.; Tan, B. *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 3833.
- [6] Liu, X.; Wang, C.; Chen, Y.; Qin, Q.; Li, Y.; He, H. *J. Environ. Sci.* **2023**, *125*, 811.
- [7] Desgagnes, A.; Iliuta, M. C. *Chem. Eng. J.* **2023**, *454*, 140214.
- [8] Thubsuang, U.; Manmuanpom, N.; Chokaksornsan, N.; Sommut, C.; Singhawat, K.; Payaka, A.; Wongkasemjit, S.; Chaisuwat, T. *Appl. Surf. Sci.* **2023**, *607*, 155120.
- [9] Wang, H.; Chuai, H.; Chen, X.; Lin, J.; Zhang, S.; Ma, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 1376.
- [10] Liang, J.; Chen, R. P.; Wang, X. Y.; Liu, T. T.; Wang, X. S.; Huang, Y. B.; Cao, R. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1570.
- [11] Wu, Q. J.; Liang, J.; Huang, Y. B.; Cao, R. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 2978.
- [12] He, C.; Liang, J.; Zou, Y. H.; Yi, J. D.; Huang, Y. B.; Cao, R. *Natl. Sci. Rev.* **2022**, *9*, nwab157.
- [13] Liang, J.; Wu, Q.; Huang, Y. B.; Cao, R. *EnergyChem* **2021**, *3*, 100064.
- [14] Ebadi A, A.; Sanaeepur, H.; Luque, R.; Garcia, H.; Chen, B. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 7427.
- [15] Lu, M.; Zhang, M.; Liu, J.; Chen, Y.; Liao, J. P.; Yang, M. Y.; Cai, Y. P.; Li, S. L.; Lan, Y. Q. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200003.
- [16] Yang, Y. L.; Wang, Y. R.; Gao, G. K.; Liu, M.; Miao, C.; Li, L. Y.; Cheng, W.; Zhao, Z. Y.; Chen, Y.; Xin, Z.; Li, S. L.; Li, D. S.; Lan, Y. Q. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 1439.
- [17] Cai, K.; Liu, P.; Chen, Z.; Chen, P.; Liu, F.; Zhao, T.; Tao, D. J. *Chem. Eng. J.* **2023**, *451*, 138946.
- [18] Wang, J.; Wang, L.; Wang, Y.; Zhang, D.; Xiao, Q.; Huang, J.; Liu, Y. N. *Chem. Eng. J.* **2022**, *42*, 91.
- [19] Yang, D. H.; Tao, Y.; Ding, X.; Han, B. H. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 761.
- [20] He, J.; Wang, X.; Jin, S.; Liu, Z. Q.; Zhu, M. *Chin. J. Catal.* **2022**, *43*, 1306.
- [21] Song, K. S.; Fritz, P. W.; Coskun, A. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 9831.
- [22] Xu, Z. Y.; Luo, Y.; Wang, H.; Zhang, D. W.; Li, Z. T. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 3777 (in Chinese). (徐子悦, 罗驿, 王辉, 张丹维, 黎占亭, 有机化学, **2020**, *40*, 3777.)
- [23] Lee, J. S. M.; Cooper, A. I. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2171.
- [24] Cote, A. P.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *310*, 1166.
- [25] Guo, L.; Zhang, J.; Huang, Q.; Zhou, W.; Jin, S. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 2856.
- [26] Tan, L. X.; Tan, B. E. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 3322.
- [27] Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450.
- [28] Jiang, J. X.; Su, F.; Trewin, A.; Wood, C. D.; Campbell, N. L.; Niu, H.; Dickinson, C.; Ganin, A. Y.; Rosseinsky, M. J.; Khimyak, Y. Z.; Cooper, A. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574.
- [29] Ben, T.; Ren, H.; Ma, S.; Cao, D.; Lan, J.; Jing, X.; Wang, W.; Xu, J.; Deng, F.; Simmons, J. M.; Qiu, S. L.; Zhu, G. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457.
- [30] Chen, J.; Longo, M.; Fuoco, A.; Esposito, E.; Monteleone, M.; Comesana, G. B.; Carolus, J. J.; McKeown, N. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215250.
- [31] Guan, Q.; Zhou, L. L.; Dong, Y. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 1475.
- [32] Geng, K.; He, T.; Liu, R.; Dalapati, S.; Tan, K. T.; Li, Z.; Tao, S.; Gong, Y.; Jiang, Q.; Jiang, D. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814.
- [33] Wang, Z.; Zhang, S.; Chenm Y.; Zhang, Z.; Ma, S. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 708.
- [34] Asokan, K.; Patil, M. K.; Mukherjee, S. P.; Sukumaran, S. B.; Nandakumar, T. *Chem. Asian J.* **2022**, *17*, e202201012.
- [35] Yan, X.; Yang, Y.; Li, G.; Zhang, J.; He, Y.; Wang, R.; Lin, Z.; Cai, Z. *Chin. Chem. Lett.* **2023**, *34*, 107201.
- [36] Fu, Q.; Zhang, T.; Sun, X.; Zhang, S.; Waterhouse, G. I. N.; Sun, C.; Li, H.; Ai, S. *Chem. Eng. J.* **2023**, *454*, 140154.
- [37] Zhang, Z.; Kang, C.; Peh, S. B.; Shi, D.; Yang, F.; Liu, Q.; Zhao, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 14992.
- [38] Wang, C.; Tang, J.; Chen, Z.; Jin, Y.; Liu, J.; Xu, H.; Wang, H.; He, X.; Zhang, Q. *Energy Stor. Mater.* **2023**, *55*, 498.
- [39] Cui, B.; Fu, G. *Nanoscale* **2022**, *14*, 1679.
- [40] Yao, S.; Yang, Y.; Liang, Z.; Chen, J.; Ding, J.; Li, F.; Liu, J.; Xi, L.; Zhu, M.; Liu, J. *Adv. Funct. Mater.* <https://doi.org/10.1002/adfm.202212466>.
- [41] Yu, G.; Wang, C. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1437 (in Chinese). (于歌, 汪成, 有机化学, **2020**, *40*, 1437.)
- [42] Yue, J. Y.; Song, L.-P.; Wang, Y. T.; Yang, P.; Ma, Y.; Tang, B. *Anal.*

- Chem.* **2022**, *94*, 14419.
- [43] Chen, Y.; Chen, Q.; Zhang, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2021**, *41*, 3826 (in Chinese). (陈育萱, 陈奇, 张占辉, 有机化学, **2021**, *41*, 3826.)
- [44] Wu, C.; Li, X.; Shao, M.; Kan, J.; Wang, G.; Geng, Y.; Dong, Y. B. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, *33*, 4559.
- [45] Zhang, Y.; Hu, H.; Ju, J.; Yan, Q.; Arumugam, V.; Jing, X.; Cai, H.; Gao, Y. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 485.
- [46] Li, W. Y.; Wan, J. J.; Kan, J. L.; Wang, B.; Song, T.; Guan, Q.; Zhou, L. L.; Li, Y. A.; Dong, Y. B. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 1453.
- [47] Saptal, V.; Shinde, D. B.; Banerjee, R.; Bhanage, B. M. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 6152.
- [48] Yin, M.; Wang, L.; Tang, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 55674.
- [49] Khatun, R.; Biswasa, S.; Biswas, I. H.; Riyajuddin, S.; Haque, N.; Ghosh, K.; Islam, S. M. *J. CO₂ Util.* **2020**, *40*, 101180.
- [50] Cao, Q.; Zhang, L. L.; Zhou, C.; He, J. H.; Marcomini, A.; Lu, J. M. *Appl. Catal. B* **2021**, *294*, 120238.
- [51] He, C.; Si, D. H.; Huang, Y. B.; Cao, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202207478.
- [52] Mu, Z. J.; Ding, X. S.; Chen, Z. Y.; Han, B. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 41350.
- [53] Sarkar, P.; Hazra, A.; Riyajuddin, C. S.; Biswas, S.; Ghosh, K.; Islam, S. M. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 744.
- [54] Chowdhury, A. H.; Chowdhury, I. H.; Biswas, S.; Islam, S. M. *Mol. Catal.* **2020**, *493*, 111050.
- [55] Ghosh, S.; Molla, R. A.; Kayal, U.; Bhaumik, A.; Islam, S. M. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4657.
- [56] Chakraborty, D.; Shekhar, P.; Singh, H. D.; Kushwaha, R.; Vinod, C. P.; Vaidhyanathan, R. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 4767.
- [57] Li, Y.; Dong, Y.; Kan, J. L.; Wu, X.; Dong, Y. B. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 7363.
- [58] Zhang, L.; Bu, R.; Liu, X.-Y.; Mu, P.-F.; Gao, E. Q. *Green Chem.* **2021**, *23*, 7620.
- [59] Toland, W. G. *US 3060179*, **1962**.
- [60] Miller, G. H. *US 3775380*, **1973**.
- [61] Ren, S.; Bojdys, M. J.; Dawson, R.; Laybourn, A.; Khimyak, Y. Z.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2357.
- [62] Meier, C. B.; Sprick, R. S.; Monti, A.; Guiglion, P.; Lee, J. M.; Zwiijnenburg, M. A.; Cooper, A. I. *Polymer* **2017**, *126*, 283.
- [63] Wang, K. W.; Yang, L. M.; Wang, X.; Guo, L. P.; Cheng, G.; Zhang, C.; Jin, S. B.; Tan, B.; Cooper, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 14149.
- [64] Zhao, Y.; Huang, H. L.; Zhu, H.; Zhong, C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, *329*, 111526.
- [65] Dai, W.; Li, Q.; Long, J.; Mao, P.; Xu, Y.; Yang, L.; Zou, J.; Luo, X. *J. CO₂ Util.* **2022**, *62*, 102101.
- [66] Roeser, J.; Kailasam, K.; Thomas, A. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1793.
- [67] Lan, X. W.; Du, C.; Cao, L. L.; She, T. T.; Li, Y. M.; Bai, G. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 38953.
- [68] Lan, X. W.; Li, Y. M.; Du, C.; She, T. T.; Li, Q.; Bai, G. Y. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8560.
- [69] Liu, J.; Zhang, X.; Wen, B.; Li, Y.; Wu, J.; Wang, Z.; Wu, T.; Zhao, R.; Yang, S. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 3119.
- [70] Singh, G.; Nagaraja, C. M. *J. CO₂ Util.* **2022**, *63*, 102132.
- [71] Tan, L. X.; Tan, B. E. *Acta Chim. Sinica* **2015**, *73*, 530 (in Chinese). (谭良骁, 谭必恩, 化学学报, **2015**, *73*, 530.)
- [72] Davankov, V. A.; Rogozhin, S. V.; Tsyurupa, M. P. *US 3729457*, **1971** [*Chem. Abstr.* **1971**, *75*, 6841.]
- [73] Liao, X.; Pei, B.; Ma, R.; Kong, L.; Gao, X.; He, J.; Luo, X.; Lin, J. Q. *Catalysts* **2022**, *12*, 62.
- [74] Liao, X.; Xiang, X.; Wang, Z.; Ma, R.; Kong, L.; Gao, X.; He, J.; Hou, W.; Peng, C.; Lin, J. Q. *Sustainable Energy Fuels* **2022**, *6*, 2846.
- [75] Ren, Q.; Chen, Y.; Qiu, Y.; Tao, L.; Ji, H. *Catal. Lett.* **2021**, *151*, 2919.
- [76] Molla, R. A.; Bhanja, P.; Ghosh, K.; Islam, S. S.; Bhaumik, A.; Islam, S. M. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1939.
- [77] Ghosh, S.; Ghosh, A.; Riyajuddin, S.; Sarkar, S.; Chowdhury, A. H.; Ghosh, K.; Islam, S. K. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 1055.
- [78] Xie, Y.; Wang, T. T.; Liu, X. H.; Zou, K.; Deng, W. Q. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1960.
- [79] Xie, Y.; Wang, T. T.; Liu, X. H.; Zou, K.; Deng, W. Q. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2110.
- [80] Zhou, F.; Deng, Q.; Huang, N.; Zhou, W.; Deng, W. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 10516.
- [81] Zhang, X.; Qiu, B.; Zou, Y.; Wang, S.; Mai, W.; Cao, Y.; Wang, Y.; Chen, J.; Li, T. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *319*, 110758.
- [82] Zhang, X.; Wang, J.; Bian, Y.; Lv, H.; Qiu, B.; Zhang, Y.; Qin, R.; Zhu, D.; Zhang, S.; Li, D.; Wang, S.; Mai, W.; Li, Y.; Li, T. *J. CO₂ Util.* **2022**, *58*, 101924.
- [83] Ma, D. X.; Liu, K.; Li, J. X.; Shi, Z. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 15050.
- [84] Pan, Y.; Zhai, X. F.; Yin, J.; Zhang, T. Q.; Ma, L. J.; Zhou, Y.; Zhang, Y. F.; Meng, J. Q. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 2231.

(Lu, Y.)